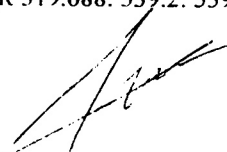


0 726 4081

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им В.И.УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

На правах рукописи

УДК 519.688: 539.2: 539.172



КОКИН СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ  
ГЕКСАФЕРРИТОВ С ИЗОВАЛЕНТНЫМИ И НЕИЗОВАЛЕНТНЫМИ  
ЗАМЕЩЕНИЯМИ.**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ - 2001

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела  
Казанского государственного университета им.В.И.Ульянова-Ленина

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,  
профессор Башкиров Ш.Ш.

кандидат физико-математических  
наук Валиуллин А.А.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,  
профессор Голенищев-Кутузов В.А.

кандидат физико-математических  
наук Булатов Ф.М.

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт  
им.Е.К.Завойского КНЦ РАН, г.Казань

Защита состоится «21» февраля 2002 г. в «14» часов «30» минут на  
заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском  
государственном университете им.В.И.Ульянова-Ленина по адресу:  
420008, г.Казань, ул.Кремлевская, 18

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Казанского  
государственного университета им.В.И.Ульянова-Ленина.

Автореферат разослан «16» января 2002 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физ.-мат. наук, профессор

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'О' followed by a series of loops and a final horizontal stroke.

М.В. Еремин

**Актуальность темы исследования.** Гексагональные ферриты представляют собой обширный класс оксидных ферромагнитных соединений, имеющие значительные эффективные поля магнитной анизотропии. Эти свойства определяют широкую сферу применения гексагональных ферритов в различных СВЧ устройствах, а также в качестве перспективных магнитных материалов для запоминающих устройств большой емкости. Отличительной особенностью гексаферритов является наличие большого числа неэквивалентных положений магнитных ионов, обуславливающее возможность существования различных типов магнитного упорядочения при сохранении одной и той же кристаллической решетки: от одноосных до неупорядоченных угловых структур [1]. Замещение части ионов трехвалентного железа, являющегося основным носителем магнитных свойств гексаферритов, на другие катионы в различных пропорциях, представляет неограниченные возможности варьирования магнитных свойств таких материалов. Исследования этих соединений представляют большой интерес как для более полного понимания природы магнитного упорядочения, так и для получения магнитных материалов с широким спектром магнитных свойств, а также заранее заданными и воспроизводимыми свойствами. Необходимость прогнозирования температурных и концентрационных зависимостей намагниченности и полей анизотропии ставит задачи оценки обменных взаимодействий и определения катионного распределения в синтезируемых замещенных гексаферритах. Проблемы современной технологии производства магнитных материалов обуславливают актуальность исследований механизмов синтеза замещенных ферритов при различных условиях синтеза.

**Целью настоящей работы** является систематическое исследование методом мессбауэровской спектроскопии формирования магнитной микроструктуры гексагональных ферритов типа М с изовалентными и неизовалентными замещениями, синтезированных керамическим способом, в зависимости от химического состава исходной смеси и условий синтеза.

**Научная новизна.** Выявлена зависимость механизма формирования магнитной микроструктуры изовалентно-замещенных гексаферритов М-типа, обусловленная типом характеризующего и замещающего катионов.

С помощью предложенной методики последовательного комбинированного подхода для описания мессбауэровских спектров получены количественные данные о катионном распределении и изменении локального магнитного поля на ядре иона железа при замещении во второй координационной сфере одного иона

железа ионом марганца в неизовалентно-замещенных гексаферритах, что было затруднительно при дискретном описании спектров.

**Основная практическая ценность работы.** Полученные величины и зависимости, характеризующие формирование магнитной микроструктуры и катионное распределение в процессе синтеза различных замещенных гексагональных ферритов, а также особенности, обусловленные различием как химического состава исходной смеси, так и условиями синтеза, представляют несомненную ценность как для решения практических задач, связанных с технологией синтеза магнитных материалов, так и для более глубокого понимания природы сверхтонкого взаимодействия. Предложенная методика последовательного комбинированного подхода для описания мессбауэровских спектров, в сочетании с модифицированным регуляризирующим алгоритмом являются перспективными инструментами изучения магнитной микроструктуры сложных замещенных ферритов.

**Основные положения, выносимые на защиту.** Показано, что тип характеризующего катиона (Sr или Ba) при одинаковых условиях синтеза алюминий-замещенного гексаферрита М-типа определяет скорость прохождения реакции синтеза и последовательность формирования структурных элементов, а также катионное распределение в структуре полученного продукта. Тип замещающего катиона (Al или Cr) определяет скорость реакции синтеза, но не ее механизм. Кроме того, природа замещающего катиона оказывает влияние на магнитную микроструктуру замещенного гексаферрита.

В системе  $\text{SrMn}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  определена концентрация ионов марганца в подрешетке  $4f_i$ , а также величина изменения локального магнитного поля на ядре иона железа при замещении во второй координационной сфере одного иона железа ионом марганца ( $\Delta h$ ). В исследованных образцах ионы  $\text{Mn}^{2+}$  координируются преимущественно в подрешетке  $4f_i$ . Полученные величины  $\Delta h$  не зависят от степени замещения  $x$  и имеют тот же порядок, что и в марганецсодержащих феррошпинелях.

**Апробация работы:** Основные результаты работы были представлены на Всероссийской научно-практической конференции «Оксиды. Физико-химические свойства и технология» (Екатеринбург, 1998), Международной научной конференции «Магнитные материалы и их применение» (Минск, 1998), Международной конференции «Эффект Мессбауэра: Магнетизм, материаловедение, гамма-оптика» (Казань, 2000).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы из 92 наименований и приложений. В



тексте 30 рисунков и 11 таблиц. Общий объем работы составляет 111 страниц машинописного текста.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, определены основные цели работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, показана их научная и практическая ценность.

**В первой главе** дан краткий обзор современных теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению кристаллической и магнитной структуры гексагональных ферритов и влиянию различных замещений на магнитную микроструктуру.

Химический состав гексаферритов М-типа описывается формулой  $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ , где  $\text{Me}^{2+}$  - двухвалентные катионы металла большого радиуса –  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и т.п. В структуру гексаферритов М-типа ионы железа входят в узлы пяти типов: октаэдры ( $12k$ ,  $4f_2$ ,  $2a$ ), тетраэдры  $4f_1$  и тригональная бипирамида  $2b$ . Незамещенный гексаферрит бария М-типа имеет ферримagnetную структуру, магнитные моменты ионов железа ориентированы параллельно гексагональной оси  $c$ , но направления спинов по подрешеткам различаются – спины ионов в позициях  $2a$ ,  $2b$ ,  $12k$  антипараллельны спинам ионов в позициях  $4f_1$ ,  $4f_2$ .

Повышение общей намагниченности возможно путем замещения ионов железа диамагнитными катионами в подрешетках  $4f_1$ ,  $4f_2$ , что обуславливает интерес к замещенным гексагональным ферритам [1]. Изовалентное замещение части магнитных ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре гексаферритов М-типа  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$  трехвалентными катионами (где  $\text{Me} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ) приводит к возникновению различных видов коллинеарного и неколлинеарного упорядочения при сохранении одной и той же кристаллической решетки [2].

Неизовалентные замещения  $\text{Fe}^{3+}$  парой  $\text{A}^{4+}/\text{B}^{2+}$  с сохранением электронейтральности в гексагональных ферритах М-типа приводят к уменьшению температуры Кюри и намагниченности насыщения с увеличением степени замещения. Наиболее изученной является система с замещением  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{BaCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ . Даже сравнительно небольшие количества  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  значительно понижают поле анизотропии и константу анизотропии, способствуя реализации состояния плоскости легкого намагничивания [3, 4]. Для решения проблем технологии замещенных Co-Ti гексаферритов широко изучаются другие неизовалентно замещенные системы: Ir-Co, Ir-Zn, Co-Zr, Co-Sn, Zn-Sn, Ni-Zr, Ni-Ti, Zn-Ti, Mn-Ti, Mn-Sn.

Основная задача синтеза ферритов состоит в создании материалов со строго определенными и заранее заданными магнитными и электрическими свойствами. Традиционная керамическая технология изготовления ферритов основана на смешении и помоле готовых порошкообразных оксидов, которые затем прессуются и обжигаются в газовой среде. Существуют и другие методы приготовления исходной смеси. Магнитные и механические свойства ферритов зависят не только от их химического и фазового состава, но и от таких параметров микроструктуры, как относительная плотность, форма, распределение по размерам зерен и пор [5]. Твердофазный синтез гексаферрита бария по литературным данным осуществляется в две стадии с образованием моноферрита бария при температуре более 1000°C. В процессе синтеза существует возможность образования других фаз и твердых растворов. Синтез гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [5], протекает по сходному механизму, однако в этой реакции вместо соединения  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  образовывается соединение  $\text{SrFeO}_{3-x}$  со структурой дефектного перовскита.

Во второй главе приводятся результаты мессбауэровских исследований систем  $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  с  $x=2.5$ ,  $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  с  $x=2$  полученных при различных условиях синтеза. На основании этих результатов сделаны предположения о механизме прохождения реакции, а также влиянии условий синтеза. Получены сведения о катионном распределении в исследованных системах.

Исследуемые образцы приготовлены по традиционной керамической технологии, изотермическое спекание проводилось при температурах 900 и 980°C. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проведен в излучении  $\text{CoK}_\alpha$  на дифрактометре ДРОН-3, мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  измерены в геометрии пропускания на спектрометре MS1101E в режиме постоянных ускорений с использованием источника  $^{57}\text{Co}$  в матрице  $\text{Cr}$  по схеме с движущимся источником при комнатной температуре.

Исследованы образцы алюминий-замещенного гексагонального феррита стронция (ГФС)  $\text{SrAl}_{2.5}\text{Fe}_{9.5}\text{O}_{19}$  синтезированного при температуре  $900 \pm 5$  °C в течении 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 480 минут спекания исходной смеси [А6]. Для описания МС образцов со временем спекания 5 минут и более использовалась модель, содержащая кроме фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , еще одну магнитоупорядоченную фазу, содержащую компоненты гексагонального феррита М-типа, но отличающиеся распределением относительных интенсивностей.

Формирование алюминий-замещенного ГФС происходит путем диффузии ионов  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в кристаллическую решетку  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и перестройки его

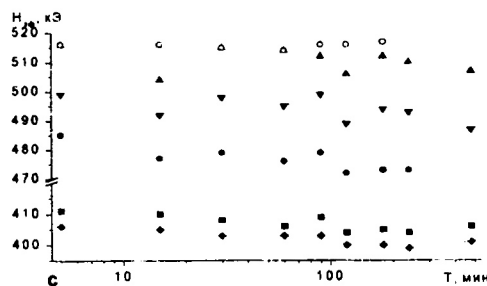
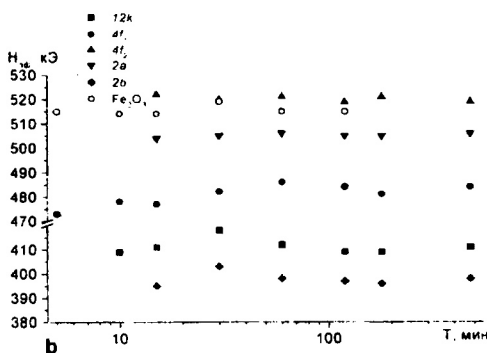
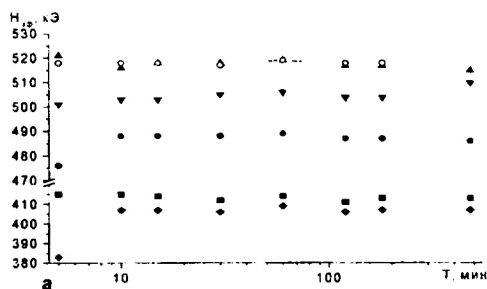


Рисунок 1.1. Зависимость величины локального поля ( $H_{лб}$ ) отдельных подрешеток синтезируемого гексаферрита и оксида железа от времени спекания смесей:

- а)  $\text{SrCO}_3 + 1.25\text{Al}_2\text{O}_3 + 4.75\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{отж}} = 900^\circ \text{C}$ );  
 б)  $\text{BaCO}_3 + 1.25\text{Al}_2\text{O}_3 + 4.75\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{отж}} = 900^\circ \text{C}$ );  
 в)  $\text{SrCO}_3 + \text{CrO}_2 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{отж}} = 980^\circ \text{C}$ ).

структуры в структуру гексагонального феррита в ходе твердофазной реакции, причем для этого требуется меньшая температура, чем для синтеза незамещенного ГФС.

Окончательное формирование структуры гексагонального феррита происходит через 3 часа спекания исходной шихты, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Фаза  $\text{SrFeO}_{3-x}$  образуется параллельно с фазой гексагонального феррита через 5 минут спекания и далее не участвует в твердофазной реакции. Промежуточные соединения  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ , возможные по литературным данным, отсутствуют.

Изменение сверхтонкого магнитного поля ( $H_{\text{ф}}$ ) для подрешеток  $2a$ ,  $4f_1$  для образцов со временем спекания более 180 минут говорит об изменении сверхтонкой структуры даже после того, как все количество оксида железа прореагировало (Рисунок 1.1а), однако эта реакция не связана с уменьшением количества парамагнитной фазы. Сравнение значений локальных магнитных полей в спектре с аналогичными данными для незамещенного ГФС позволяет утверждать о малом вхождении алюминия в структуру ГФС.

Основываясь на распределении относительных интенсивностей отдельных линий, можно заключить, что алюминий координируется в позициях  $12k$  и в меньшей степени в  $4f_1$ . Замещение в подрешетках  $4f_2$  и  $2a$  маловероятно.

При синтезе алюминий-замещенного гексагонального феррита бария (ГФБ) при температуре спекания  $900 \pm 5^\circ\text{C}$  в течении 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 480 минут [A5], формирование гексаферрита начинается с образования соединения со структурой шпинели, которое исчезает уже после 15 минут спекания, при этом после 10 минут спекания появляется парамагнитная фаза, которая может быть интерпретирована как моноферрит бария  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ .

Синтез алюминий-замещенного ГФБ  $\text{BaAl}_{1.5}\text{Fe}_{9.5}\text{O}_{19}$  очевидно идет путем диффузии ионов бария в кристаллическую решетку оксида железа с ее перестройкой в шпинельную структуру с содержанием бария, пропорциональным времени спекания в течение первых 10 минут.

Значительная часть образовавшегося моноферрита бария  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  вступает в реакцию на протяжении первых 15 минут спекания и при дальнейшем спекании не участвует в реакции синтеза. Полное формирование структуры ГФБ заканчивается после 2 часов спекания исходной смеси. Тогда же стабилизируются локальные поля подрешеток  $2a$ ,  $2b$ ,  $12k$  (Рисунок 1.1b), что говорит об окончании реакции замещения с окончанием формирования структуры гексаферрита. Из анализа спектров можно заключить, что алюминий координируется лишь в  $12k$  подрешетке, аналогично [2].

Малая величина вхождения алюминия в структуру гексаферрита позволяет утверждать, что реакционная способность оксида алюминия значительно меньше, чем реакционная способность оксида железа. Кроме того, реакция формирования алюминий-замещенного ГФС идет с большей скоростью, чем для алюминий-замещенного ГФБ. Вероятно, это связано с большей подвижностью ионов стронция, имеющих меньший ионный радиус по сравнению с ионами бария.

Анализ мессбауэровских спектров хром-замещенного ГФС  $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ , синтезированного при температуре  $980 \pm 5^\circ\text{C}$  в течении 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 480 мин. показывает, что при данных условиях существуют лишь фазы гексаферрита и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Мессбауэровские параметры гексаферритной фазы изменяются на протяжении всех исследованных времен спекания исходной смеси, что позволяет говорить о продолжении реакции замещения ионов железа ионами хрома даже после 8 часов спекания, следовательно, чтобы оксид хрома полностью прореагировал, необходима большая температура спекания исходной шихты (Рисунок 1.1c). Учитывая более высокую температуру синтеза хром-замещенного ГФС, можно заключить, что эта реакция идет с меньшей скоростью, чем реакция

синтеза алюминий-замещенного ГФС. Отсутствие парамагнитной фазы позволяет утверждать, что реакция синтеза хром-замещенного ГФС происходит без образования соединений  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Это говорит о достаточности использованной температуры ( $980^\circ\text{C}$ ), чтобы реакция синтеза протекала без образования других железосодержащих фаз, кроме оксида железа и гексаферрита.

Аномально большая величина интегральной интенсивности подрешетки  $2a$ , стабилизирующаяся после 90 минут спекания, позволяет сделать вывод о том, что синтез хром-замещенного гексаферрита происходит аналогично синтезу алюминий-замещенного ГФС. Различия в механизмах синтеза можно объяснить различием температуры синтеза ( $900^\circ$  и  $980^\circ$  соответственно), вследствие чего исчезает парамагнитная фаза, а также различием в катионном распределении замещающих катионов. Анализ различия мессбауэровских параметров хром-замещенного, алюминий-замещенного и незамещенного ГФС позволяют сделать вывод о размещении ионов хрома в узлах  $12k$ ,  $2a$  и  $4f_2$  кристаллической решетки гексаферрита.

В третьей главе рассматривается исследование системы  $\text{SrMn}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  с  $x=(0.3; 0.5; 0.7; 1.0)$  с применением современных методов математической обработки мессбауэровских спектров.

Применение методов мессбауэровской спектроскопии для изучения ферритов предполагает решение задач связанных с анализом и обработкой мессбауэровского спектра. Традиционно существуют два подхода в интерпретации мессбауэровских спектров. Это дискретный и непрерывный (квазинепрерывный) способы описания спектров [6]. Существуют специально разработанные методы для решения задач непрерывного описания мессбауэровских спектров [7]. К ним относятся методы с применением Фурье-преобразований; метод регуляризации Тихонова [7] и построенные на нем алгоритмы (Хессе-Рубарча [8] и другие); итерационные методы регуляризации; метод невязки.

При интерпретации мессбауэровских спектров системы  $\text{SrMn}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ,  $x=(0.3, 0.5, 0.7, 1.0)$ , традиционный дискретный подход не позволяет однозначно интерпретировать дополнительные компоненты, обусловленные наличием замещения [A1, A2]. Вместе с тем применение непрерывного подхода описания, в силу большого количества определяемых параметров, также некорректно. Однако сведения, полученные с помощью традиционных дискретных методов, дают возможность получения новой информации о катионном распределении замещающих катионов. С этой целью можно использовать следующую модель описания мессбауэровских спектров замещенных ферритов: В предположении аддитивности вкладов от отдельных подрешеток в локальное

сверхтонкое поле на ядрах ионов железа [1], введена и оценена величина изменения локального магнитного поля на ядре  $\text{Fe}^{3+}$  при замещении во второй координационной сфере одного иона железа ионом  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\Delta h$ ). Появление ионов марганца во второй координационной сфере иона железа какой-либо магнитной подрешетки будет приводить к расщеплению соответствующей компоненты на несколько компонент со значениями локальных магнитных полей, уменьшающихся пропорционально числу ионов марганца в подрешетке замещения:

$$H_m = H_0 - m \cdot \Delta h, \quad (1.1)$$

где  $H_0$  - локальное магнитное поле подрешетки в отсутствие замещения,  $m$  - число замещающих катионов во второй координационной сфере иона железа данной подрешетки.

Считая, что замещающий катион статистически распределен по подрешетке замещения, с помощью биномиального распределения можно рассчитать вероятности компонент, на которые расщепляется компонента, соответствующая исследуемой подрешетке [A7]:

$$P_j(m, x) = C_m^N x^m (1-x)^{N-m}, \quad (1.2)$$

где  $j$  - исследуемая подрешетка;  $N$  - общее число позиций, принадлежащих подрешетке замещения, в ближайшем окружении исследуемой подрешетки;  $m$  - число замещающих ионов;  $x$  - концентрация замещающих ионов в подрешетке замещения.

Аппроксимирующий спектр, соответствующий модели многоподрешеточных ферритов с наличием замещения ионов железа другими магнитными катионами, при использовании лоренцевой формы линии, в этом случае имеет следующий вид:

$$L(\bar{X}, v_l) = \sum_{i \neq j} \sum_{k=1}^6 \frac{a_i \alpha_k}{1 + \left[ \frac{v_l - \delta_i - \beta_k \frac{e_i}{2} - \gamma_k H_i}{\Gamma_i / 2} \right]^2} + \\ + \sum_{m=0}^M \sum_{k=1}^6 \frac{a_j P_j(m, x) \alpha_k}{1 + \left[ \frac{v_l - \delta_j - \beta_k \frac{e_j}{2} - \gamma_k (H_j - \Delta h \cdot m)}{\Gamma_j / 2} \right]^2} \quad (1.3)$$

где  $v_l$  - доплеровская скорость  $l$ -канала анализатора;  $\Delta h$  - имеет то же смысл, что в (1.1);  $P_j(m, x)$  - биномиальное распределение (1.2);  $j$  - номер исследуемой

подрешетки;  $M$  – количество ближайших соседей в предполагаемой подрешетке замещения у иона железа в исследуемой подрешетке;  $a$ ,  $\delta$ ,  $e$ ,  $H$ ,  $\Gamma$  – мессбауэровские параметры компоненты, определяемые как компоненты вектора  $\vec{X}$ , полученные при дискретном описании;  $\alpha_k$  – соотношение линий секстетов,  $\beta_k$ ,  $\gamma_k$  – коэффициенты, учитывающие тонкую структуру энергетических уровней ядра железа.

Данная модель может быть применена для исследований ферритов с различной кристаллической структурой, в которой магнитные ионы железа замещаются другими ионами [A3]. Однако непосредственное использование этой модели для дискретного описания мессбауэровских спектров гексаферритов М-типа сопряжено с определенными трудностями.

Для интерпретации результатов исследования системы  $\text{SrMn}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  с  $x=(0.3, 0.5, 0.7, 1.0)$  (Рисунок 1.2) был предложен последовательный комбинированный метод к обработке мессбауэровского спектра [A8],

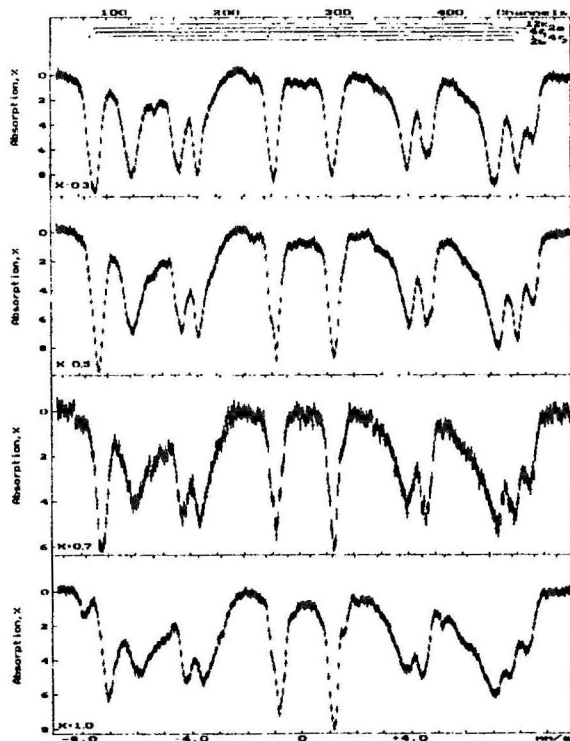


Рисунок 1.2. Мессбауэровские спектры образцов серии  $\text{SrMn}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ .

основой которого является последовательное и взаимосвязанное использование дискретного описания и восстановления функций распределения сверхтонких параметров с применением предложенной модели описания мессбауэровских спектров замещенных ферритов. Такой подход обеспечивает достоверность интерпретации мессбауэровских спектров замещенных ферритов с большим количеством компонент, имеющих как различные, так и близкие параметры сверхтонкого взаимодействия, а также возможность оценки достоверности используемой модели.

Для интерпретации мессбауэровских спектров замещенных гексаферритов М-типа последовательный комбинированный метод реализован следующим образом: На первом этапе обработки дискретное описание мессбауэровских спектров производится с помощью традиционных методов оптимизации с применением критерия Пирсона к оценке полученной модели спектра. После идентификации основных магнитных подрешеток и получения их основных параметров, производится анализ возможного катионного распределения замещающих катионов. Далее с помощью непрерывных методов восстанавливается величина  $\Delta h$ , при фиксации мессбауэровских параметров остальных подрешеток.

С целью экспериментального определения концентрации замещающих ионов в подрешетке замещения, используемой при расчете распределения (1.2), была реализована модификация метода Хессе-Рубарча [8] для восстановления одновременно двух параметров -  $\Delta h$  и  $x$ . Аппроксимирующий спектр представляется в виде:

$$I(v) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^M P(X_i, Y_j) L(X_i, Y_j, v) \quad (1.4)$$

где  $I(v)$  - число зарегистрированных частиц при доплеровской скорости источника  $v$ ,  $L(X_i, Y_j, v)$  - форма элементарного подспектра как функция параметров  $X_i, Y_j$ ,  $P(X_i, Y_j) = P_{i,j}$  - плотность распределения параметров  $X_i, Y_j$ .

Идеи такой модификации предлагались ранее, например в [9], однако получаемое авторами решение представляло собой гладкое распределение  $P(X)$  при фиксированных и последовательно меняющихся  $Y$ , что позволяет корректно утверждать о восстановлении плотности распределения лишь одного параметра -  $X$ . Для корректного восстановления функций плотности распределения обоих параметров необходимо рассматривать условие гладкости поверхности одновременно по двум параметрам  $X$  и  $Y$ . В этом случае условие регуляризации [8] будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial P_{k,l}} \left\{ \sum_{q=1}^M \varepsilon_q^2 + \gamma \cdot \sum_{i,j=1}^{X,Y} (P_{i-1,j} + P_{i+1,j} - 4P_{i,j} + P_{i,j-1} + P_{i,j+1})^2 \right\} = 0. \quad (1.5)$$

где  $\varepsilon_q$  - экспериментальный спектр,  $P_{i,j}$  - плотность распределения параметров  $X_i, Y_j$ ,  $\gamma$  - параметр гладкости.

В результате проведенной математической обработки спектров исследуемых гексаферритов была получена величина изменения локального поля на ядре иона железа при замещении во второй координационной сфере одного иона железа



ионом марганца  $\Delta h$ , а также катионное распределение ионов  $Mn^{2+}$  (Рисунок 1.3, Таблица 1.1).

Величина  $\Delta h$  составляет в среднем 20 кЭ и не зависит от степени замещения. Таким образом, предположение об аддитивности вкладов от отдельных подрешеток в локальное сверхтонкое поле на ядре иона железа действительно выполняется для всех исследованных степеней замещения. Полученные значения концентрации ионов марганца в подрешетке  $4f_1$  (Таблица 1.1) позволяют утверждать, что в исследованных гексагональных ферритах ионы марганца размещаются в тетраэдрических позициях  $4f_1$ .

Отсутствие дополнительных пиков в полученных распределениях позволяет утверждать о замещении диамагнитных ионов в исследуемой подрешетке ( $12k$ ), а не в соседних с ней. Отличие общего количества марганца от полученной величины концентрации в подрешетке  $4f_1$  для  $X > 0.5$  объясняется нарушением статистического распределения ионов марганца вследствие большой величины замещения.

Справедливость предложенной модели подтверждается тем, что полученные значения  $\Delta h$  имеют тот же порядок величин, что и в марганецсодержащих феррошпинелях [1].

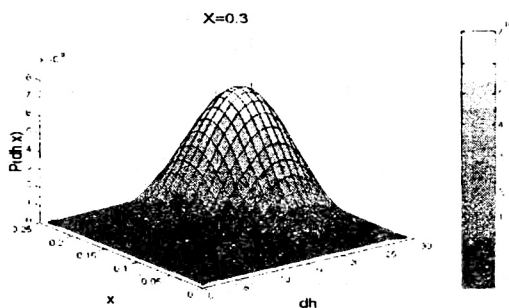


Рисунок 1.3. Восстановленная плотность распределения параметров  $\Delta h$  и  $x$  для образцов  $SrMn_{0.3}Ti_{0.3}Fe_{11.4}O_{19}$

Таблица 1.1. Результаты математической обработки мессбауэровских спектров  $SrMn_xTi_{1-x}Fe_{12-2x}O_{19}$ .

Образец	$H_c'$ , кЭ	$\Delta h$ , кЭ	$x$ ( $4f_1$ )	$x'$
$SrFe_{11.4}Mn_{0.3}Ti_{0.3}O_{19}$	408	20	0.16	0.32
$SrFe_{11}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$	408	21	0.25	0.50
$SrFe_{10.6}Mn_{0.7}Ti_{0.7}O_{19}$	407	22	0.29	0.58
$SrFe_{10}MnTiO_{19}$	403	18	0.37	0.74

Погрешность представленных величин:

$\Delta H_c, \Delta h$  ( $p=0.95$ ) – 5 кЭ;  $x, x'$  ( $p=0.95$ ) – 0.04

Представленные величины:  $H_c'$  – локальное магнитное поле компоненты без замещения.  $x$  – концентрация ионов марганца в подрешетке  $4f_1$ .  $x'$  – концентрация ионов марганца на формульную единицу.

Таким образом, при небольшой степени замещения парой ионов  $Mn - Ti$  в гексаферритах М-типа будет происходить уменьшение поля анизотропии и температуры Нееля при сохранении коллинеарного магнитного упорядочения вдоль гексагональной оси.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами РФА и мессбауэровской спектроскопии изучено формирование структуры алюминий-замещенного гексаферрита стронция (ГФС)  $\text{SrAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{19}$  синтезированного с различным временем спекания при температуре  $900 \pm 5^\circ\text{C}$ . Установлено, что формирование структуры замещенного ГФС происходит в ходе твердофазной реакции в течение 3 часов, причем для этого требуется меньшая температура, чем для синтеза незамещенного ГФС. Определено, что в синтезированном гексаферрите ионы Al координируются в позициях  $12k$  и в меньшей степени в  $4f_i$ .

2. Исследовано формирование магнитной микроструктуры алюминий-замещенного гексаферрита бария (ГФБ)  $\text{BaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{19}$ . Показано, что полное формирование структуры ГФБ завершается после 2 часов спекания исходной смеси при температуре  $900 \pm 5^\circ\text{C}$ . Выяснено, что реакционная способность оксида алюминия меньше, чем оксида железа. Скорость формирования структуры и катионное распределение в конечном продукте при одинаковых условиях синтеза существенно зависят от характеризующего катиона (Sr, Ba).

3. Проведены мессбауэровские исследования синтеза системы с изовалентным замещением состава  $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$  при температуре  $980 \pm 5^\circ\text{C}$  с различным временем спекания (от 5 до 480 минут). Выяснено, что ионы хрома размещаются в узлах  $12k$ ,  $2a$  и  $4f_2$  кристаллической решетки синтезируемого гексаферрита. Показано, что тип замещающего катиона (Al, Cr) определяет скорость реакции синтеза, но не ее механизм.

4. Методом мессбауэровской спектроскопии проведены исследования магнитной микроструктуры гексаферритов М-типа с неизовалентными замещениями состава  $\text{SrMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ,  $x=0.3; 0.5; 0.7; 1.0$ . Показано, что в исследованных образцах ионы  $\text{Mn}^{2+}$  координируются в подрешетке  $4f_i$ , что приводит к уменьшению поля анизотропии при сохранении коллинеарного магнитного упорядочения. Величина изменения локального магнитного поля на ядре иона железа при замещении во второй координационной сфере одного иона железа ионом марганца ( $\Delta h$ ) не зависит от степени замещения  $x$ .

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Sh.Sh. Bashkirov, A.B. Liberman, S.V. Kokin, A.A. Valiullin, L.D. Zaripova Impact of Mn, Ti and Sn ions on magnetic structure forming of hexagonal ferrites// Digests of INTERMAG-96, USA. -Seattle, 1996. - P.BR-12
- A2. Башкиров Ш.Ш., Валиуллин А.А., Зарипова Л.Д., Кокин С.В. Влияние ионов  $Mn^{2+}$  на распределение локальных полей в мессбауэровских спектрах гексаферритов. // Сборник статей "Оксиды. Физико-химические свойства и технология", Екатеринбург, 1998, с.40-44
- A3. Башкиров Ш.Ш., Валиуллин А.А., Зарипова Л.Д., Кокин С.В. Мессбауэровские исследования ортоферритов, легированных никелем. // Сборник статей "Оксиды. Физико-химические свойства и технология", Екатеринбург, 1998, с.44-49
- A4. Sh. Sh. Bashkirov, L.A. Bashkirov, A.A. Valiullin, L.D. Zaripova, S.V. Kokin Structural ordering and magnetic microstructure of manganese-substituted hexaferrite// Тезисы докладов Международной научной конференции "Магнитные материалы и их применение". – Минск, 1998. - С.54-55
- A5. Ш.Ш. Башкиров, Л.А. Башкиров, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, С.В. Кокин, А.Н. Слесарева «Формирование магнитной фазы при синтезе алюминий-замещенного гексаферрита бария» // Тезисы докладов Международной научной конференции «Магнитные материалы и их применение». – Минск, 1998. - С.56-57
- A6. Ш.Ш. Башкиров, Л.А. Башкиров, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, С.В. Кокин «Процесс фазообразования при синтезе алюминий-замещенного гексаферрита  $SrFe_{9,5}Al_{2,5}O_{19}$ », Неорг. мат. – 1999. – Т.35, №12. - С.1571-1521.
- A7. Ш.Ш.Башкиров, А.Б.Либерман, А.А.Валиуллин, Л.Д.Зарипова, С.В.Кокин «Влияние ионов  $Mn^{2+}$  на магнитную микроструктуру ферритов», ФТТ, 2000, Т.42, №1, с.76-80
- A8. Ш.Ш.Башкиров, А.А.Валиуллин, Л.Д.Зарипова, С.В.Кокин Комбинированный метод описания мессбауэровских спектров замещенных окислов железа // Тезисы международной конференции «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика». – Казань, 2000. - С.129
- A9. Sh. Bashkirov, A.A. Valiullin, L.D. Zaripova, S.V. Kokin «Combined Fitting of Mossbauer Spectra», Abstract of ICAME-2001, UK. – Oxford, 2001. -- T1/3
- A10. Валиуллин А.А., Зарипова Л.Д., Кокин С.В. Применение последовательного комбинированного метода обработки мессбауэровских спектров сложных ферритов; Казан. ун-т - Казань, 2001.- 26 с. - Депонировано в ВИНТИ - №2303-B2001

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синявский В.И. - Магнитная микроструктура ферритов, Казань: Изд-во КГУ, 1978г., 182с.
2. G. Albanese «Mossbauer investigation of aluminium substituted barium hexaferrite in the paramagnetic state», J. Magn. Magn. Mater. - 1995. - 147. - p.421-426
3. Смит Я., Вейн Х. - Ферриты, М.:ИЛ, 1962г.
4. Жияков С.М., Найденов Е.П., Рябцев Г.И. «Магнитные свойства оксидных гексагональных ферромагнетиков с ориентационными переходами», Изв. Вузов. - Физика. - 1992. №9. с.25-32
5. Башкиров Л.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. - Мн.: Наука и техника, 1988. - 262с.
6. Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М.: Металлургия, 1982, 144 с.
7. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979, 288с.
8. J Hesse and A Rübarsch «Model independent evaluation of overlapped Mossbauer spectra», J.Phys. E:Sci.Instrum., 1974, V.7, N.7, p.526-532
9. Ивойлов Н.Г., Романов Е.С., Акст Е.Р., Баязитов Р.М. Конверсионная мессбауэровская спектроскопия тонких магнитных пленок.// Парамагнитный резонанс. Казань: Изд-во КГУ. 1984. Вып.24, с.89-151

---

подписано в печать 15.01.2002 г.

Формат 60 x 84 1/16

Гарнитура Arial Сур. Печ. л. 1

Заказ 15/01.Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета

в типографии ООО «ДИАЛОГ-КОМПЬЮТЕРС».

Лицензия серия ПД №7-0157 А001045 от 21.05.2001 г.

420503, г. Казань, ул. Университетская, 17